

PCT/KR 2004 / 002238
RO/KR 12.10.2004

REC'D 22 OCT 2004

WIPO

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0061810
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 09월 04일
Date of Application SEP 04, 2003

출원인 : 한국화학연구원
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY



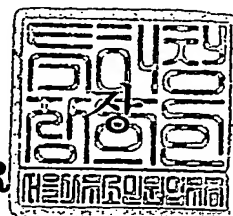
2004 년 10 월 07 일

특 허 청

COMMISSIONER

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.09.04
【발명의 명칭】	물 /알코올 분리용 타이타니아 복합막과 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Titania composite membrane for water/alcohol separation, and Preparation thereof
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	1999-004160-2
【대리인】	
【성명】	백남훈
【대리인코드】	9-1998-000256-5
【포괄위임등록번호】	1999-004161-0
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이규호
【성명의 영문표기】	LEE, Kew-Ho
【주민등록번호】	520505-1068321
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 133동 205호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이윤규
【성명의 영문표기】	LEE, Yoon-Kyu
【주민등록번호】	760501-1455411
【우편번호】	300-190
【주소】	대전광역시 동구 홍도동 경성맨션 2동 402
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

이동욱

【성명의 영문표기】

LEE, Dong-Wook

【주민등록번호】

730910-1675518

【우편번호】

706-050

【주소】

대구광역시 수성구 중동 602-16

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

서봉국

【성명의 영문표기】

SEA, Bong-kuk

【주민등록번호】

691221-1117222

【우편번호】

305-755

【주소】

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 103동 1005호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 허상훈 (인) 대리인
 백남훈 (인)

【수수료】

【기본출원료】

18 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

8 항 365,000 원

【합계】

394,000 원

【감면사유】

정부출연연구기관

【감면후 수수료】

197,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 물/알코올 분리용 타이타니아 복합막과 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 실리카 제로 겔과 γ -알루미나 졸로 다공성 지지체 표면을 개질하고, 상기 개질된 지지체 표면을 타이타니아 졸로 코팅하여 졸-겔법에 의해 타이타니아 표면층을 형성한 후에 분리막의 성능 최적화 및 열적 안정성을 목적으로 일정 조건에서 건조 및 소성하여 제조된 타이타니아 복합막과 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라 제조된 타이타니아 복합막은 고온 안정성 및 기계적 강도가 우수하고, 타이타니아 표면층은 친수성이 우수하여 물/알코올 혼합용액에서의 물 투과도 및 선택도가 우수한 특성을 가지고 있으므로 물/알코올 분리막으로서 유용하다.

【대표도】

도 1

【색인어】

물/알코올 분리막, 타이타니아 복합막, 물 투과도, 물 선택도, 고온 안정성

【명세서】

【발명의 명칭】

물/알코올 분리용 타이타니아 복합막과 이의 제조방법(Titania composite membrane for water/alcohol separation, and Preparation thereof)

【도면의 간단한 설명】

도 1은 타이타니아 복합막의 BET 분석을 통한 등온 흡착 곡선 및 기공 크기 분포를 나타낸 그래프이다.

도 2는 물/알코올 분리능을 측정하는데 사용되어진 증기 투과 장치에 대한 단면도이다.

<도면의 주요부호에 대한 설명>

- | | |
|------------------------|-----------------------------------|
| 1: 가스실린더(Gas cylinder) | 2: 볼밸브(Ball valve) |
| 3: 체크밸브(Check valve) | 4: 실린지펌프(Syringe pump) |
| 5: 열공급장치(Furnace) | 6: 투과셀(Permeation cell) |
| 7: 멤브레인(Membrane) | 8: 온도조절장치(temperature controller) |
| 9: 냉각트랩(Cold trap) | 10: 가스크로마토그래피(Gas Chromatography) |
| 11: 진공펌프(Vacuum pump) | |

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<10> 본 발명은 물/알코올 분리용 타이타니아 복합막과 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 실리카 제로 겔과 γ -알루미나 졸로 다공성 지지체 표면을 개질하고, 상기 개질된 지지체 표면을 타이타니아 졸로 코팅하여 졸-겔법에 의해 타이타니아 표면층을 형성한 후에 분리막의 성능 최적화 및 열적 안정성을 목적으로 일정 조건에서 건조 및 소성하여 제조된 타이타니아 복합막과 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 타이타니아 복합막은 고온 안정성 및 기계적 강도가 우수하고, 타이타니아 표면층은 친수성이 우수하여 물/알코올 혼합용액에서의 물 투과도 및 선택도가 우수한 특성을 가지고 있으므로 물/알코올 분리막으로서 유용하다.

<11> 물 투과성 분리막을 제조하는 일반적인 제조방법에서는 고분자 막을 이용한 투과 증발법을 적용하고 있다. 고분자 막을 이용한 투과 증발법은 다른 분리 정제 기술에 비해 에너지 소비가 적다는 장점은 있지만, 고분자 고유의 물성으로 인해 막이 적용될 수 있는 온도에 한계가 있다는 치명적인 단점을 지니고 있다. 즉, 고분자로 제조된 물 투과성 막의 경우, 고분자 고유의 물성으로 인해 고온에서 그 분자 사슬이 유동을 하게 되어 막이 불안정해지고 막의 성능에 영향을 미치게 되므로 이의 적용온도에 한정이 있다는 단점이 있다. 이에 반하여, 무기막은 표면층의 물성을 최적화하기 위하여 소성 과정을 거침으로써 열적 내성을 갖게 되므로 적용온도의 한계는 충분히 극복될 수 있는 것이다.

<12> 이에 최근에는 고분자 막을 대신하여 무기막으로 대체 사용하는 것에 대하여 관심이 주목되고 있다. 무기막의 제조방법으로서 졸-겔법은 비교적 간단한 장치와 공정으로 이루어져 있어 많은 주목을 받아왔다. 무기막이 고분자 막과 비교하여 사용에 손색이 없도록 하기 위해서는, 무기 코팅층의 기공 분포도가 균일하고 미세기공도(microporosity)를 높게 유지되도록 하여 투과성능 및 분리성능을 높일 필요가 있다. 무기 코팅층의 이러한 특성은 코팅층을 형성하는 졸의 물성에서 출발하기 때문에 입자가 작고 안정한 졸을 합성하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

<13> 본 발명이 무기막 재료로 사용하고자 하는 타이타니아의 경우, 실리케이트와는 달리 물에 대한 반응성이 매우 커서 그 물성을 제어하기가 쉽지 않다고 알려져 있다. [R. R. Bhavé, Inorganic membranes: Synthesis, Characteristics and Applications; Ch. 2 (1991), Burggraaf et al., Proceedings of the Second International Conference on Inorganic Membrane (1991) p. 37, A. J. Burggraaf et al., J. Mater. Sci., 27 (1992) 1023-35, M. A. Anderson et al., J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994) 1939-45]

<14> 따라서, 졸-겔법에 의해 타이타니아 분리막을 제조하기 위해서는, 물성과 안정성이 우수한 타이타니아 졸을 재현성 있게 합성하여 얇은 층을 형성할 수 있어야만 할 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

> 본 발명자들은 고온 조건에서도 막의 안정성이 유지되고, 그리고 타이타니아의 친수 특성에 의해 물의 투과율 및 선택도가 우수한 타이타니아 분리막을 제조하고자 연구하였다. 그 결과, 다공성 지지체를 실리카 제로 겔과 γ -알루미나로 순차적으로 표면 개질하여 분리막

의 열적 안정성을 확보할 수 있고, 그리고 입자크기가 작고 고른 분포를 가진 타이타니아 졸을 합침-롤링법으로 코팅하여 형성된 타이타니아 막은 친수 특성이 우수하여 물/알코올 혼합용액으로부터 물을 효과적으로 분리할 수 있음을 알게됨으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

<16> 본 발명은 고온 안정성이 우수한 물/알코올 분리용 타이타니아 복합막과 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<17> 본 발명은 1) 다공성 지지체 표면을 실리카 제로 겔과 γ -알루미나 졸로 순차적으로 처리하여 지지체 표면을 개질하는 과정, 2) 상기 개질표면을 타이타니아 졸로 코팅하여 졸-겔법에 의해 타이타니아 표면층을 형성하는 과정, 그리고 3) 상기 개질 및 타이타니아 표면층이 형성된 막을 온도범위 20 ~ 30 °C 및 상대습도 50 ~ 70% 조건에서 건조한 후에, 250 ~ 400 °C 온도에서 소성하는 과정이 포함되는 물/알코올 분리용 타이타니아 복합막의 제조방법을 그 특징으로 한다.

<18> 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 것으로, 1 ~ 2 nm의 기공 크기와 300 ~ 350 m²/g의 비표면적을 갖으며, 250 °C 온도 조건에서 측정한 물/알코올 혼합물에 대한 투과도가 25 ~ 520 g/m²·h 이고 물의 선택도가 10 ~ 400 인 물/알코올 분리용 타이타니아 복합막을 또 다른 특징으로 한다.

> 본 발명에 따른 타이타니아 복합막의 제조방법을 그 공정별로 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

- <20> 제 1공정은, 다공성 지지체 표면을 실리카 제로 겔과 γ -알루미나 졸로 처리하여 지지체 표면을 개질하는 공정이다.
- <21> 다공성 지지체로서는 기공 크기가 1 ~ 5 μm 인 금속 재료의 다공성 지지체를 사용하는 바, 구체적으로는 다공성 스테인레스 스틸 지지체가 포함될 수 있다. 본 발명에서는 상기한 다공성 지지체 상부에 타이타니아 막을 형성하기에 앞서 실리카 제로 겔과 γ -알루미나 졸로 개질화하는 공정을 수행하므로써 제조된 분리막의 고온 안정성과 기계적 강도가 향상되도록 하였다.
- 22> 1차 표면개질화 과정에서는 다공성 지지체의 한쪽 면에 입자크기가 80 ~ 120 nm인 실리카 제로 겔(xerogel)을 깔고 100 ~ 300 기압으로 압연 가공하여 지지체의 기공 내로 실리카 입자를 침투시켜 개질한다. 실리카 입자가 침투된 지지체는 전기로에서 승온속도 1 ~ 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 600 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 ~ 3 시간 동안 소성한다.
- 3> 2차 표면개질화 과정에서는 상기 1차 표면개질한 지지체 표면에 γ -알루미나 졸을 함침-롤링법으로 코팅하여 개질한다. 구체적으로 설명하면, 1차 표면개질된 다공성 지지체의 개질된 표면을 윗면으로 하여 그 면에 γ -알루미나 졸을 적신 후 하부 쪽에서 진공을 걸어주면 졸 용액이 지지체 표면의 기공내로 함침된다. 그런 후 지지체 표면에 적셔져 있는 졸 용액을 고무롤러를 이용하여 롤링해 줌으로써 코팅이 된다. 코팅이 끝난 막은 온도 20 ~ 30 $^{\circ}\text{C}$ 와 상대습도 50 ~ 70 %의 항온·항습실에서 10 ~ 15시간 동안 건조한 후, 승온속도 1 ~ 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 600 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 전기로에서 1 ~ 3시간 동안 소성한다.

- <24> 또한, 1차 표면개질제로 사용하는 실리카 제로 겔은 문헌상에 제시된 기존의 실리카 졸 합성방법[Brinker and Scherer "*Sol-Gel Science*" p.273, Academic Press, 1990]에 의하여 실리카 졸을 합성하였고, 합성된 실리카 졸의 용매를 로터리 이베퍼레이터(rotary evaporator)를 이용하여 제거함으로써 실리카 제로 겔을 합성하여 사용한다. 그리고 2차 표면개질제로 사용하는 γ -알루미나 졸은 문헌상에 제시된 졸 합성방법[K. Kusakabe et al., J. Membr. Sci., 115 (1996) 65-75]에 따라 합성하여 사용한다.
- <25> 제 2공정은, 상기 개질된 지지체 표면을 타이타니아 졸으로 함침-롤링법에 의해 코팅하여 미세기공도(microporosity)가 크고 친수성이 우수한 타이타니아 표면층을 형성하는 과정이다.
- <26> 이때, 물성과 안정성이 우수한 타이타니아 졸을 재현성 있게 제조하는 것이 중요한 바, 본 발명에서는 균일한 나노입자를 갖는 타이타니아 졸의 합성 조건을 결정하고 합성된 졸이 표면층을 형성할 때 최적의 물성을 나타내는 조건을 결정하여 균열 없는 타이타니아 표면층을 형성하도록 함으로써 고온에서의 물 투과성 및 물 선택성이 우수한 복합막을 제조할 수 있었다.
- <27> 타이타니아 졸은 타이타늄 테트라알콕사이드를 물/알코올/염산의 혼합물 내에서 환류 반응하여 제조한다. 구체적으로는 타이타늄 테트라이소프로폭사이드 14.76 ml를 에탄올 5 ml와 섞은 뒤 상온에서 강하게 교반하고, 증류수 100 ml를 첨가한 후 30분간 상온에서 다시 교반한다. 그 후 90 °C 오일 중탕에 넣고 염산 1.33 ml를 첨가하여 3시간 동안 탈알코올 반응한 후 9시간 동안 냉각기를 연결하여 환류시킨 후 상온에서 냉각시켜 제조한다. 이러한 방법으로 제조된 타이타니아 졸은 입자 크기가 2 ~ 5 nm로 작고 균일한 크기 분포를 가질 수 있

으므로 복합막의 마이크로포어의 비표면적이 커서 투과율과 분리도를 향상시킬 수 있는 것이다.

<28> 그리고, 타이타니아 표면층은 상기에서 제조한 타이타니아 졸을 함침-롤링법으로 코팅하여 제조하는 바, 구체적으로는 타이타니아 졸을 개질된 지지체 위에 1분 동안 진공을 걸어줌으로써 함침시킨 후 롤링을 하고 온도 25 °C 및 습도 60%의 조건에서 24시간 건조한 후 승온 속도 1 °C/min으로 300 °C에서 2시간 소성하여 복합막을 제조한다.

<29> 또한, 본 발명이 지지체 표면을 개질하거나 또는 타이타니아 표면층을 형성하기 위해 적용되어지는 코팅법은 함침-롤링법(Soaking-Rolling method)이며, 열적 안정성을 최대한 확보하는데 있어 가장 바람직하게 적용되는 코팅법이라할 수 있다. 이러한 함침-롤링법(Soaking-Rolling method)에 대해서는 본 출원인에 의해 출원된 한국특허 출원 제2002-60554호에 상세히 설명되어 있다.

<30> 제 3공정은 분리막의 성능 최적화와 열적 안정성 확보를 위해 건조 및 소성하는 과정이다.

<31> 타이타니아 표면층 형성을 위한 코팅이 끝난 막은 온도범위 20 ~ 30 °C 및 상대습도 50 ~ 70% 조건에서 건조한 후에, 250 ~ 300 °C 온도에서 소성하였다. 이와 같은 코팅-건조-소성의 과정을 2 ~ 10회 반복하여 본 발명이 목적하는 복합막을 제조하였다.

<32> 상기한 바와 같은 제조방법으로 제조되어진 복합막의 BET 분석을 통한 등은 흡착 곡선 및 기공 크기 분포 곡선을 도 1에 나타내었는 바, 1 ~ 2 nm의 기공 크기와 300 ~ 350 m²/g의 비표면적을 갖음을 도 1로서 확인할 수 있었다. 제조되어진 복합막에 대해서는, 250 °C의

고온 조건에서 물/알코올 혼합물에 대한 투과도 및 선택도를 측정하였는 바, 물의 투과도는 25 ~ 520 g/m²·h 범위 이었고, 물의 선택도는 10 ~ 400 범위이었다.

<33> 따라서 본 발명에 따른 제조방법으로 제조되어진 타이타니아 복합막은 물/알코올 분리막으로서 유용하다.

<34> 이와 같은 본 발명은 다음의 실시예 및 실험예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<35> 실시예 : 복합막의 제조

<36> (1) 지지체 표면의 개질

<37> 두께가 1 mm이고, 면적이 5 cm²인 다공성 스테인레스 스틸 디스크(Mott Metallurgical Co.) 지지체의 한쪽 면에 80 ~ 120 nm 실리카 제로 겔을 깔고 프레스를 이용하여 200 기압에서 압연 가공하고, 600 °C 전기로에서 2시간 소성하여 지지체 표면을 개질하였다.

<38> 그런 다음, 실리카 제로 겔로 표면 개질된 지지체면에 γ-알루미나 졸을 함침-롤링법으로 표면개질하고 25 °C 상대습도 60 %, 항온·항습실에서 12 시간 건조한 후 600 °C에서 2시간 동안 소성하였다. 상기한 함침-롤링, 건조 및 소성 과정을 3회 반복 실시하였다. 상기 과정에서 함침단계의 시간은 3분으로 고정하였다.

> (2) 복합막의 제조

> 상기 개질된 다공성 지지체의 표면에 타이타니아 표면층을 형성하였다.

- <41> 먼저, 나노 입자를 갖는 안정한 타이타니아 졸을 합성하기 위하여 전구체로는 타이타늄 테트라이소프로폭사이드(TIP)를 사용하였고 에탄올과 증류수, 염산을 첨가하였다. 즉, TIP 14.76 ml(0.05 mol)와 에탄올 5 ml를 섞어 상온에서 5분간 강하게 교반한 후 증류수 100 ml를 첨가하여 역시 상온에서 균일한 현탁이 이루어질 때까지 교반하였다. 이를 90 °C 오일중탕(oil bath)에 넣고 염산 1.33 ml를 첨가하여 약 3시간 동안 냉각기를 연결하지 않은 상태에서 수화반응과 응축반응으로 인해 생성되는 프로판올을 제거하는 탈알코올을 행하고 탈알코올이 끝나면 냉각기를 연결하여 9시간 동안 환류시킨 후 상온에서 냉각하여 안정한 타이타니아 졸을 합성하였다.
- <42> 합성된 타이타니아 졸을 7일 동안 숙성시킨 후, 상기 개질된 지지체의 표면에 함침-롤링법에 의해 타이타니아 졸을 코팅하였다. 그리고, 상온에서 건조하고, 300 °C로 소성하였다. 상기 타이타니아 졸의 코팅-건조-소성은 5회 반복 실시하여 복합막을 제조하였다.
- <43> 상기 제조방법에 의해 제조되어진 타이타니아 복합막의 BET 분석을 통한 등은 흡착 곡선 및 기공 크기 분포 곡선은 도 1에 나타내었다.
- <44> 실험예 : 복합막의 분리성능
- <45> 상기 실시예 1에서 제조된 타이타니아 복합막의 분리성능은 도 2에 나타낸 증기 투과 장치 사용하여 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

<46> 증기 투과 실험조건은 대체로 다음과 같다. 막의 유효 투과 면적은 4.52 cm^2 이고, 막 상부에서는 대기압 하에서 물/알코올 혼합증기가 아르곤 기체와 혼합되어 공급되며 막 하부에서는 진공을 걸어줌으로써 추진력(driving force)이 형성되었다.

<47> 막의 투과도는 막을 통과한 용액의 증량($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$)을 측정하여 결정하며, 막의 분리선택도는 다음 수학적 식 1로부터 산출하였다.

<48> 【수학적 식 1】 막의 분리선택도(α) = (투과액의 $\frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{Alcohol}}}$) / (Feed의 $\frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{Alcohol}}}$)

<49> 상기 수학적 식 1에서, $X_{\text{H}_2\text{O}}/X_{\text{Alcohol}}$ 는 물/알코올의 몰비를 나타내는 것으로 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정한 것이다.

<50> 본 실시예에서는 물/알코올 조성에 따른 분리 성능을 비교하고자 물의 조성을 10 ~ 90 부피%로 변화시켜 가면서, 비교적 고온에 해당되는 250°C 에서 분리실험을 실시하였다. 이때 구해진 투과도와 선택도를 다음 표 1과 표 2에 각각 나타내었다.

<51> 【표 1】

250 °C 투과온도에서의 물/에탄올 혼합액에 대한 분리능					
물/에탄올의 부피비	10/90	30/70	50/50	70/30	90/10
투과도($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$)	25	70	300	385	417
선택도(α)	12	30	97	138	∞

【표 2】

250 ℃ 투과온도에서의 물/프로판올 혼합액에 대한 분리능					
물/프로판올의 부피비	10/90	30/70	50/50	70/30	90/10
투과도($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	49	115	370	452	518
선택도(α)	34	150	380	∞	∞

【발명의 효과】

<53> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 타이타니아 복합막은 실리카 제로 겔과 γ -알루미나 졸으로 표면 개질된 다공성 지지체의 표면에 타이타니아 졸을 함침-롤링법에 의해 코팅하여 타이타니아 표면층을 형성시켜 제조함으로써 열적 안정성을 충분히 확보할 수 있었고 그리고 타이타니아 본연의 친수 특성을 유지할 수 있어 250 ℃의 고온에서도 물에 대한 투과도 및 선택도가 우수한 분리막을 제조할 수 있었다.

<54> 본 발명의 타이타니아 복합막은 기존의 고분자 분리막에 비해 열적 안정성이 우수하여 물 투과성 분리막의 응용 온도범위를 넓게 확보할 수 있었고, 분리성능에 있어서도 기존 고분자 분리막과 비교할 때 투과성능이 저하되지 않는 우수한 분리특성을 가지고 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

다공성 지지체 표면을 실리카 제로 겔과 γ -알루미나 졸로 순차적으로 처리하여 지지체 표면을 개질하는 과정,

상기 개질표면을 타이타니아 졸로 코팅하여 졸-겔법에 의해 타이타니아 표면층을 형성하는 과정, 및

상기 개질 및 타이타니아 표면층이 형성된 막을 온도범위 20 ~ 30 °C 및 상대습도 50 ~ 70% 조건에서 건조한 후에, 250 ~ 400 °C 온도에서 소성하는 과정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 물/알코올 분리용 타이타니아 복합막의 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 1 ~ 5 μm 의 기공을 가지는 다공성 금속 지지체인 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 지지체의 표면 개질과정은 실리카 제로 겔(xerogel)로 지지체 표면을 압연 가공하는 1차 표면개질 이후에 γ -알루미나로 함침-롤링법에 의해 2차 표면개질하는 과정으로 구성되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 타이타니아 졸은 타이타늄 테트라알콕사이드를 물, 알코올 및 염산의 혼합물내에서 환류 반응하여 제조되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 타이타니아 졸을 함침-롤링법으로 코팅하여 타이타니아 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 6】

상기 청구항 1 내지 5 중에서 선택된 방법으로 제조된 것으로, 1 ~ 2 nm의 기공 크기와 300 ~ 350 m²/g의 비표면적을 갖고, 250 ℃ 온도 조건에서 측정한 물/알코올 혼합물에 대한 물의 투과도가 25 ~ 520 g/m²·h 이고 물의 선택도가 1 ~ 400인 것임을 특징으로 하는 물/알코올 분리용 타이타니아 복합막.

【청구항 7】

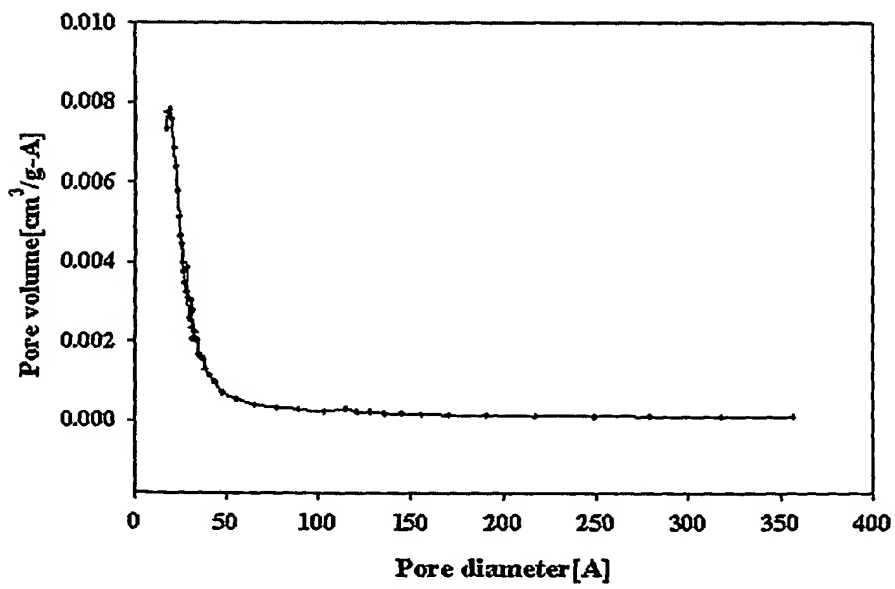
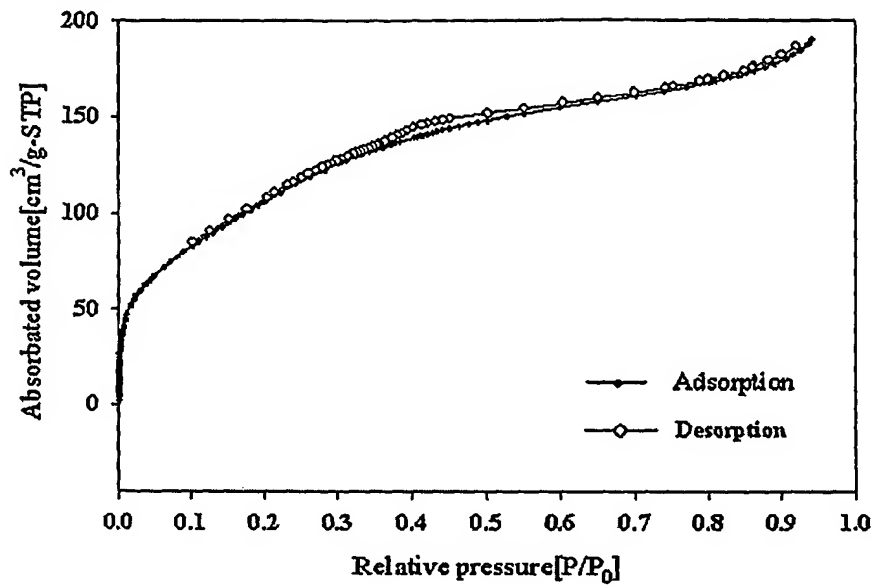
제 6 항에 있어서, 상기 250 ℃ 온도 조건에서 측정한 물/에탄올 혼합물에 대한 물의 투과도가 25 ~ 420 g/m²·h 이고 물의 선택도가 10 ~ 140인 것임을 특징으로 하는 물/알코올 분리용 타이타니아 복합막.

【청구항 8】

제 6 항에 있어서, 상기 250 ℃ 온도 조건에서 측정한 물/프로판올 혼합물에 대한 물의 투과도가 50 ~ 520 g/m²·h 이고 물의 선택도가 30 ~ 400인 것임을 특징으로 하는 물/알코올 분리용 타이타니아 복합막.

【도면】

【도 1】





【도 2】

